

HEAT RESISTANT RADIOSENSITIVE RESIN COMPOSITION**Publication number:** JP6043643**Publication date:** 1994-02-18**Inventor:** SANO KIMIYASU; SHIMADA ATSUFUMI; ENDO MASAYUKI; BESSHO NOBUO**Applicant:** JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD**Classification:**

- international: G02F1/1333; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/028;
G03F7/032; G03F7/033; G03F7/40; G02F1/13;
G03F7/004; G03F7/027; G03F7/028; G03F7/032;
G03F7/033; G03F7/40; (IPC1-7): G03F7/033;
G02F1/1333; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/028;
G03F7/032; G03F7/40

- european:**Application number:** JP19920198741 19920724**Priority number(s):** JP19920198741 19920724**Report a data error here****Abstract of JP6043643**

PURPOSE: To obtain a composition capable of easily removing an unnecessary part by exposure and development while satisfying various characteristics of a protective film by allowing a base polymer of an alkali aq. solution soluble resin to contain a group originating from carboxylic acid or carboxylic acid anhydride, which is an alkali soluble component, and epoxy group in the same molecule.

CONSTITUTION: This composition contains the alkali aq. solution soluble resin which is a copolymer of an unsaturated carboxylic acid and/or unsaturated carboxylic acid anhydride, a radical polymerizable compound, having epoxy group, and another radical polymerizable compound. Furthermore, a polymerizable compound having at least one ethylenic unsaturated double bond and a photopolymerization initiator are contained. A thermosetting resin is preferably used as the alkali aq. solution soluble resin and the resin is obtained by copolymerizing the unsaturated carboxylic acid and/or unsaturated carboxylic acid anhydride and the radical polymerizable compound having epoxy group with another radical polymerizable compound in a solvent.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【物件名】

刊行物 1

【添付書類】

刊行物 1



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-43643

(43) 公開日 平成 6 年(1994) 2 月 18 日

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/033				
G 0 2 F 1/1333	5 0 5	9225-2K		
G 0 3 F 7/004	5 1 1			
7/027	5 0 2			
7/028				

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平4-198741	(71) 出願人	000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地 2 丁目 11 番 24 号
(22) 出願日	平成 4 年(1992) 7 月 24 日	(72) 発明者	佐野 公康 東京都中央区築地 2 丁目 11 番 24 号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	嶋田 篤文 東京都中央区築地 2 丁目 11 番 24 号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	遠藤 昌之 東京都中央区築地 2 丁目 11 番 24 号 日本合 成ゴム株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱性感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 (A) (a) 不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物、(b) エポキシ基を有するラジカル重合性化合物 および (c) 他のラジカル重合性化合物の共重合体であるアルカリ水溶液に可溶な樹脂、

(B) 少なくとも 1 個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物 および

(C) 光重合開始剤、を含有することを特徴とする耐熱性感放射線性樹脂組成物。

【効果】 従来、不要な部分の保護膜を除去するためにはドライ・エッチさせなければならず、パネルの作製工程が煩雑化およびドライ・エッチによる表示素子上の欠陥といった問題点があった。しかしながら、本発明の感放射線性樹脂組成物を用いることによって、保護膜に要求されている諸特性を満足させつつ、不要な部分を露光・現像によって容易に除去させることが可能となり、上記の問題点を解決することができるようになった。

特開平6-43643

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (a) 不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物、(b) エポキシ基を有するラジカル重合性化合物 および (c) 他のラジカル重合性化合物の共重合体であるアルカリ水溶液に可溶な樹脂、

(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物 および

(C) 光重合開始剤、を含有することを特徴とする耐熱性感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐熱性感放射線性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、光デバイス中に用いられる塗膜の形成材料として好適な、種々の物性に優れた耐熱性感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より表示素子や固体撮像素子の劣化や損傷を防止するために、保護膜層を形成することが広く行われている。保護膜層とは、表示素子の製造工程中に溶剤、酸、アルカリ溶液等に浸漬処理する必要があったり、配線電極層のスパッタリング処理による製膜時に表面に局部的に高温がかかるため、これらの刺激によって素子に変質しないために設ける薄膜層で、通常これらの処理に対する耐性の優れた有機膜が用いられている。このような保護膜においては、基体または下層への接着性が高く、塗膜が平滑で強靱であること、透明であること、耐熱性および耐光性が高く長期にわたって着色、黄変、白化等の変質をしないこと、および耐水性、耐溶剤性、耐酸性、耐アルカリ性等が優れること等の性能が要求される。

【0003】 この様な要求を満たす保護膜を形成し得る材料としては、特開昭60-217230号に開示されているような組成物が知られており、色分離フィルターを内蔵したカラー液晶表示素子やカラー固体撮像素子の表面の保護膜、素子表面の保護平坦化膜等として広く使用されている。

【0004】

【発明が解決すべき課題】 しかしながら、これらの材料を一般的に回転塗布法で塗布すると、基板周辺部の膜厚が他の部分の膜厚よりも厚くなってしまう。このことは、表示素子を作製する際の基板張り合わせ時に不可欠なセルギャップの調整の精度を悪化させ、表示素子作製の歩留り低下、およびセルギャップの調整に伴う作業工程の煩雑さといった問題点を生み出している。また、シール剤と保護膜の密着性に関しても、シール剤の種類によって保護膜との密着性が変化するという表示素子の信頼性についても問題になっている。

【0005】 以上のような問題点を解決するためには、パネル作製時に不要となる部分（膜厚の異なる部分、シ

ール剤との接触部分）の保護膜を除去することが必要となる。従来用いられている方法としては、例えば耐ドライ・エッチ性に優れたレジストを保護膜の上に塗布し、適当なパターンにレジストを露光・現像した後ドライ・エッチを行い、不要な部分の保護膜を除去することが挙げられる。

【0006】 しかしながら、この方法の欠点としてはドライ・エッチ後に使用したレジストを除去しなければならず、パネルの作製工程が煩雑になること、またドライ・エッチすることによって、表示素子上に欠陥が生じる恐れがある。

【0007】 そこで本発明では、上記の問題点を解決するために従来の保護膜に要求されてきた諸特性を満足させつつ、さらにパネルを作製する際に問題となっている不要な部分を露光・現像によって容易に除去できる感光放射線性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【問題を解決するための手段】 即ち、本発明の耐熱性感放射線性樹脂組成物は、

(A) (a) 不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物、(b) エポキシ基を有するラジカル重合性化合物 および (c) 他のラジカル重合性化合物の共重合体であるアルカリ水溶液に可溶な樹脂、

(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物（以下、エチレン性化合物」と称す）および

(C) 光重合開始剤、を含有することを特徴とする耐熱性感放射線性樹脂組成物である。

【0009】 以上の組成物の最大の特徴は、アルカリ水溶液に可溶な樹脂であるベースポリマーがアルカリ可溶成分であるカルボン酸またはカルボン酸無水物に由来する基とエポキシ基を同一分子中に有していることである。従来、感光放射線性樹脂組成物において、エポキシ基とカルボン酸またはカルボン酸無水物が含有されている例は知られている。

【0010】 しかしながら、これらの組成物はエポキシ基を含む化合物とカルボン酸またはカルボン酸無水物を含む化合物との混合物であるか又は高分子反応による変性化合物である。これら従来の組成物の欠点は、混合物であるときには、その2種類の化合物の相溶性や組成物の保存安定性さらには塗膜の荒れ等に解決すべき問題点を有することであり、また変性化合物であるときには、合成の複雑化や反応の定量化の困難さによる再現性に解決すべき問題点のあることである。そこでこのような背景をもとに、従来問題になっていた点を考慮し鋭意研究を重ねた結果、上記の問題点を解決できることを見出し、本発明に到達したものである。以下、本発明の構成成分について記述する。

【0011】 1. アルカリ水溶液に可溶な樹脂；本発明に用いられるアルカリ水溶液に可溶な樹脂は、加熱する

(3)

3
ことによって硬化することが可能な樹脂、即ち熱硬化性樹脂が好ましい。かかる樹脂は、(a) 不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物と(b) エポキシ基を有するラジカル重合性化合物とを、(c) 他のラジカル重合性化合物と共に溶媒中でラジカル共重合することにより得ることができる。

【0012】不飽和カルボン酸(a)としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等のジカルボン酸を好ましいものとして挙げる事ができる。さらに、不飽和カルボン酸無水物としては、例えば無水マレイン酸、無水イタコン酸等を好ましいものとして挙げる事ができる。

【0013】エポキシ基を有するラジカル重合性化合物(b)としては、例えばアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、 α -エチルアクリル酸グリシジル、 α -n-ブチルアクリル酸グリシジル、 α -n-ブチルアクリル酸グリシジル、アクリル酸-3,4-エポキシブチル、メタクリル酸-3,4-エポキシブチル、アクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、メタクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、 α -エチルアクリル酸-6,7-エポキシヘプチル等を挙げる事ができる。

【0014】本発明でのアルカリ水溶液に可溶な樹脂(以下「共重合体I」と示す)を得る方法としては、上述した不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物とエポキシ基を有するラジカル重合性化合物との2成分系でのラジカル重合では重合反応中にエポキシ基と不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物が反応を起こし、架橋が起こり重合系がゲル化してしまう。

【0015】そこで共重合体Iを得るためには、第3成分として他のラジカル重合性化合物を用いて、エポキシ基とカルボン酸または酸無水物との反応を抑制しなければならぬ。このような他のラジカル重合性化合物(c)としてはモノオレフィン系不飽和化合物が好ましい。

【0016】また、モノオレフィン系不飽和化合物を共重合体中に含有させることによって、共重合体の機械的特性を適度にコントロールし、アルカリ水溶液に対する溶解性を調整することができる。

【0017】このモノオレフィン系不飽和化合物としては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステル；メチルアクリレート、イソプロピルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル；シクロヘキシルメタクリレート、2-メチルシクロヘキシルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチルメタクリレート、イソボロニルメタクリレート等のメタクリル酸環状アルキルエ

4
ステル；シクロヘキシルアクリレート、2-メチルシクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチルアクリレート、イソボロニルアクリレート等のアクリル酸環状アルキルエステル；フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等のメタクリル酸アリールエステル；フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート等のアクリル酸アリールエステル；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチル等のジカルボン酸のジエステル；2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシアルキルエステル；スチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メトキシスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル等を用いることができる。

【0018】共重合体Iのエポキシ基を有するラジカル重合性化合物の共重合割合は、好ましくは10~70重量%、特に好ましくは20~50重量%である。10重量%未満であると、不飽和カルボン酸や不飽和カルボン酸無水物または感放射線性酸生成化合物に放射線を照射することによって生成する酸との反応が十分に進行し難く、組成物から得られるパターン耐熱性が十分なものとなり難くなる。また、70重量%を超えると、共重合体Iの保存安定性に問題が生じやすくなる。

【0019】また、共重合体Iの不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物の共重合割合は、好ましくは5~40重量%、特に好ましくは10~30重量%である。5重量%未満であると、得られる共重合体Iがアルカリ水溶液に溶解しにくくなるので現像残りを生じ易く十分なパターンを作り難い。逆に40重量%を超えると、得られる共重合体Iのアルカリ水溶液に対する溶解性が大きくなりすぎて放射線照射部の溶解、即ち膜減り現象を防ぐことが難しくなる。

【0020】共重合体Iの他のラジカル重合性化合物の共重合割合は、好ましくは10~70重量%、特に好ましくは30~50重量%である。10重量%未満であると、重合反応中にゲル化が起こりやすくなる。また70重量%を超えると、エポキシ基を有するラジカル重合性化合物や不飽和カルボン酸または不飽和カルボン酸無水物の量が相対的に少なくなることから、アルカリ水溶液に対する樹脂の溶解度が減じたり、組成物から得られるパターンの耐熱性が不十分になることがある。

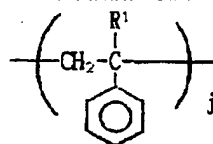
【0021】共重合体Iを重合する際に用いられる溶媒としては、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン等のエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル類；その他に芳香族炭化水素類、ケトン類、エステル

(4)

5

類等が挙げられる。

【0022】ラジカル重合における重合触媒としては通常のラジカル重合開始剤が使用でき、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス-(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシビバレート、1,1-ビス-(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン等の有機過酸化物および過酸化水素等を挙げることが10
 できる。過酸化物をラジカル重合開始剤に使用する場 *

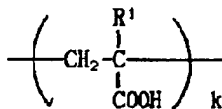


... (1)

ここで、R¹は水素原子または低級アルキル基であり、そしてjは10 < j < 70の正数である、

【0025】

※ ※ 【化2】

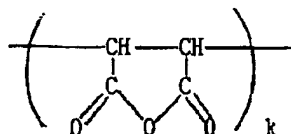


... (2)

ここで、R¹の定義は上記式(1)に同じであり、そしてkは4 < k < 40の正数である、

【0026】

★ 30 ★ 【化3】

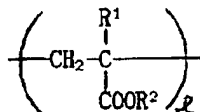


... (2')

ここで、kの定義は上記式(2)に同じである、

【0027】

☆ ☆ 【化4】



... (3)

ここで、R¹の定義は上記式(1)に同じであり、

R²は炭素数1~6のアルキル基または炭素数7~12のシクロアルカン基であり、そして

ℓは10 < ℓ < 70の正数である、但し、10 < ℓ + j < 70である、

【0028】

50 【化5】

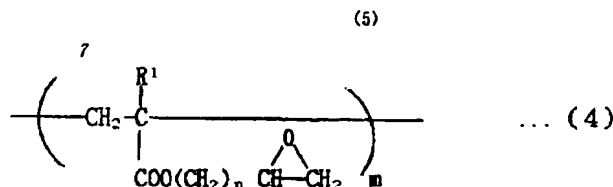
* 合、還元剤を組み合わせでレドックス型の開始剤としてもよい。

【0023】以上の共重合体Iの分子量およびその分布は、本発明の組成物の溶液を均一に塗布することが可能である限り、特に限定されるものではない。しかして、共重合体Iは下記式(1)、(2)、(2')、(3)および(4)で表わされる構造単位よりなるものが好ましい。

【0024】

【化1】

特開平6-43643



ここで、 R^1 の定義は上記式(1)に同じであり、

n は1~10の整数であり、そして m は $10 < m < 70$ の正数である、

【0029】上記構造単位のうち上記(1)、(2)、(3)および(4)で表わされる構造単位からなる共重合体および上記(1)、(2')、(3)および(4)で表わされる構造単位からなる共重合体が共重合体Iとして特に好ましい。

【0030】2. エチレン性化合物: 本発明に用いられる少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物としては、単官能または多官能のアクリル酸またはメタクリル酸のエステルを好ましいものとして挙げられる。

【0031】単官能(メタ)アクリレートとしては、市販品として、例えばアロニックスM-101、同M-111、同M-114(東亜合成化学工業(株)製)、KAYARAD TC-110S、同TC-120S(日本化薬(株)製)、V158、V2311(大阪有機化学工業(株)製)等を挙げることができる。2官能(メタ)アクリレートとしては、市販品として、例えばアロニックスM-210、同M-240、同M-6200(東亜合成化学工業(株)製)、KAYARADHDDA、同HX-220、同R-604(日本化薬(株)製)、V260、V312、V335HP(大阪有機化学工業(株)製)等を挙げることができる。また3官能以上(メタ)アクリレートとしては市販品として、例えばアロニックスM-400、同M-405、同M-450、同M-7100、同M-8030、同M-8060(東亜合成化学工業(株)製)、KAYARAD TMAPTA、同DPCA-20、同-30、同-60、同-120(日本火薬(株)製)、VGPT(大阪有機化学工業(株)製)等を挙げることができる。

【0032】これらの化合物は単独または2種以上一緒にして用いてもよく、共重合体I100重量部に対して好ましくは40~200重量部、より好ましくは80~150重量部である。40重量部未満では、感度が特に酸素雰囲気下で低下し易く、200重量部を超えると共重合体Iとの相溶性が悪くなり、塗膜形成後の塗膜表面に膜荒れを生じることがある。

【0033】3. 光重合開始剤: 本発明に用いられる光重合開始剤としては、エチレン性化合物を反応せしめることが可能な光ラジカル重合開始剤、または共重合体I内のエポキシ基を反応せしめることが可能な光カチオン重合開始剤等を使用することができる。光ラジカル重合

開始剤としては、例えばベンジル、ジアセチル等の α -シケトン類; ベンゾイン等のアシロイン類; ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のアシロインエーテル類; チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類; アセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、 α , α' -ジメトキシアセトキシアセトフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-メトキシアセトフェノン、2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン等のアセトフェノン類; アントラキノン、1,4-ナフトキノン等のキノン類; フェナシルクロライド、トリプロメチルフェニルスルホン、トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等のハロゲン化合物; およびジ-tert-ブチルパーオキサイド等の過酸化化合物等が挙げられる。

【0034】また、光カチオン重合開始剤としては以下に示すような市販品を使用することができる。ジアゾニウム塩であるアデカウルトラセットPP-33(旭電化工業(株)製)、スルホニウム塩であるOPTOMER SP-150、170(旭電化工業(株)製)、メタロセン化合物であるIRGACURE 261(CIBA-GEIGY(社)製)を挙げることができる。

【0035】これら光重合開始剤の使用に際しては、露光の条件(酸素雰囲気下であるか、無酸素雰囲気下であるか)を考慮することが必要である。すなわち、無酸素雰囲気下で露光を行うときには、上述したような種々の光カチオン重合開始剤、光ラジカル重合開始剤を使用することができる。しかしながら、酸素雰囲気下で露光を行うときには、光ラジカル重合開始剤の中には酸素によるラジカルの失活(感度の低下)が起こり、露光部分の残膜率・硬度等が十分に得られないことが生じる(光カチオン重合開始剤は酸素による活性種の失活は殆どない)。

【0036】上述した種々の光重合開始剤の中で好ましい化合物としては、光ラジカル重合開始剤として、2-

特開平6-43643

(6)

9

メチルー〔4-(メチルチオ)フェニル〕-2-モルフォリノー-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン等のアセトフェノン類またはフェナシルクロライド、トリプロモメチルフェニルスルホン、トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等のハロゲン化合物と光カチオン重合開始剤の全てを挙げることができる。その使用量は、共重合体 I 100 重量部に対して 1.0 ~ 50 重量部が好ましく、特に 5 ~ 30 重量部が好ましい。1 重量部未満であると、酸素によるラジカルの失活(感度の低下)が生じ易く、50 重量部を超えると溶液の色濃度が高くなり、LCD 等の表示素子には不適となることがある。

【0037】また、これら光重合開始剤(ラジカル型)と光カチオン重合開始剤または光増感剤とを併用し酸素による失活の少ない、高感度を達成することも可能となる。

【0038】4. 有機溶媒: 本発明の組成物は、上述した各成分を均一に混合することによって容易に調製することができる。混合する際、通常適当な溶媒に溶解させて溶液の形で使用に供される。用いる溶媒としては、共重合体 I、エチレン性化合物および光重合開始剤を均一に溶解させることができ、各成分と反応しないものが用いられる。

【0039】かかる溶媒としては、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類; テトラヒドロフラン等のエーテル類; エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類; メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類; ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のジエチレングリコール類; プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート等のプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類; トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類; メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトン類; 2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類を用いることができる。

【0040】さらに、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミ

10

ド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート等の高沸点溶剤を添加することもできる。

【0041】これらの溶剤の中では、溶解性、各成分との反応性および塗膜の形成のし易さから、エチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類; エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類; 2-ヒドロキシプロピオン酸エチル等のエステル類; ジエチレングリコールモノメチルエーテル等のジエチレングリコール類が好適である。

【0042】また、組成物溶液の調製にあたっては、例えば共重合体 I の溶液、エチレン性化合物および光重合開始剤の溶液およびその他の配合剤の溶液それぞれを別に調製しておき、使用直前にこれら溶液を所定の割合で混合することもできる。以上のようにして調製した組成物溶液は、孔径 0.2 μm のミリポアフィルター等を用いて濾過した後、使用に供することもできる。

【0043】5. その他の配合剤: 本発明の組成物においては、界面活性剤を配合することもできる。界面活性剤としては、例えば BM-1000、BM-1100 (BM Chemie 社製)、メガファック F142 D、同 F172、同 F173、同 F183 (大日本インキ化学工業(株)製)、フロラード FC-135、同 FC-170C、同 FC-430、同 FC-431 (住友スリーエム(株)製)、サーフロン S-112、同 S-113、同 S-131、同 S-141、同 S-145 (旭硝子(株)製)等の名称で市販されているフッ素系界面活性剤を使用することができる。これらの界面活性剤の使用量は、共重合体 I 100 重量部当り、好ましくは 5 重量部以下、より好ましくは 0.01 ~ 2 重量部の範囲である。

【0044】また、基体との接着性を向上させるために接着助剤を使用することもできる。使用される接着助剤としては、官能性シランカップリング剤が有効である。ここで、官能性シランカップリング剤とは、カルボキシ基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基等の反応性置換基を有するシランカップリング剤を意味し、具体例としてはトリメトキシシリル安息香酸、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等をあげることができる。これらの接着助剤は、単独でも

特開平6-43643

(7)

11

2種以上の組合わせでも使用することができる。その配合量は、一般に、共重合体1100重量部当り20重量部以下、特に0.05~10重量部の範囲にあることが好適である。

【0045】本発明では、ベースポリマー(1)、

(2)中にエポキシ基を有していることから、塗膜の加熱時に硬化反応を起こさせて、耐熱性、耐溶剤性を付与させることを基本としている。しかしながら、充分な加熱条件(温度、時間)を設定できない際には、反応を促進するために触媒を併用して硬化反応を起こさせることも有効である。用いる触媒としては、エポキシ化合物の硬化剤として知られているアミン等を使用することもできるが、溶液の保存安定性の点から、潜在性硬化剤が好ましい。このような潜在性硬化剤の例としては、加熱によって活性化されるジシアンジアミド、有機酸ヒドラジド、アミンイミド、第3アミン塩、1位置換のイミダゾール、イミダゾール塩が好ましい。これら硬化触媒の使用量は共重合体1100重量部に対して10重量部以下が好ましく、1~5重量部がより好ましい。10重量部を超えると、溶液の保存安定性を低下させる恐れがある。また、これら硬化触媒には、酸無水物等の促進剤を併用してもよい。

【0046】塗膜の作製方法：本発明においては、上述した組成物溶液を、所定の基体表面に塗布し、加熱により溶媒を除去することによって所望の塗膜を形成することができる。基体表面への塗布方法は特に限定されず、例えばスプレー法、ロールコート法、回転塗布法等の各種の方法を採用することができる。

【0047】なお、本発明の組成物の塗膜の加熱条件は、各成分の種類、配合割合等によっても異なるが、通常は70~90℃で5~15分間程度である。次に、得られた塗膜に所定のパターンをマスクを介して、例えば紫外線を照射した後、現像液を用いて現像し、不要部分を除去しパターンを形成させる。本発明における現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノナン等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。また上記アルカリ類の水溶液にメタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒や界面活性剤を適量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。

【0048】現像時間は通常30~180秒間であり、また現像の手法は液盛り法、ディッピング法等のいずれ

12

でもよい。現像後は、流水洗浄を30~90秒間行い、圧縮空気や圧縮空素で風乾させることによって、不要部分を除去し、パターンを形成させることができる。その後、例えば紫外線を照射することによって未露光部分であるパターン中に残存している酸生成化合物を酸に変化させる。さらに、ホットプレート、オープン等の加熱装置を用いて、所定の温度、例えば150~250℃で所定の時間、例えばホットプレート上なら5~30分間、オープン中ならば30~90分間、加熱処理をすることによって耐熱性、透明性、硬度等に優れた保護膜を得ることができる。

【0049】

【実施例】次に実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制約されるものではない。また、特にことわりの無い限り、%は重量%を示す。

【0050】合成例1

フラスコ内を窒素置換した後、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル9.0gを溶解したジエチレングリコールジメチルエーテル溶液459.0gを仕込んだ。引き続きスチレン22.5g、メタクリル酸45.0g、ジシクロペンタニルメタクリレート67.5gおよびメタクリル酸グリシジル90.0gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱させて重合を終結させた。

【0051】その後、反応生成溶液を多量のメタノールに滴下し反応物を凝固させた。この凝固物を水洗後、テトラヒドロフラン200gに再溶解し、多量のメタノールで再度、凝固させた。

【0052】この再溶解-凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を60℃で48時間真空乾燥し、目的とする共重合体を得た。その後固形分濃度が25重量%になるようにジエチレングリコールを用いて共重合体溶液とした。

【0053】合成例2

フラスコ内を窒素置換した後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)9.0gを溶解したジエチレングリコールジメチルエーテル溶液459.0gを仕込んだ。引き続き、メタクリル酸45.0g、ジシクロペンタニルメタクリレート90.0gおよびメタクリル酸グリシジル90.0gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱させて重合を終結させた。その後、合成例1と同様にして共重合体溶液を得た。

【0054】合成例3

フラスコ内を窒素置換した後、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル9.0gを溶解したジエチレングリコールジメチルエーテル溶液459.0gを仕込んだ。引

(8)

13

き続き、メタクリル酸56.2g、sec-ブチルメタクリレート101.25gおよびメタクリル酸グリシジル67.5gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱させて重合を終結させた。その後、合成例1と同様にして共重合体溶液を得た。

【0055】合成例4

フラスコ内を空素置換した後、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル9.0gを溶解した3-メトキシプロピオン酸メチル溶液459.0gを仕込んだ。引き続き、メタクリル酸56.25g、メチルメタクリレート90.0gおよびメタクリル酸-3,4-エポキシブチル78.75gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。80℃で重合を開始し、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱させて重合を終結させた。その後、合成例1と同様にして共重合体溶液を得た。

【0056】合成例5

フラスコ内を空素置換した後、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル9.0gを溶解したジエチレングリコールジメチルエーテル溶液459.0gを仕込んだ。引き続き、無水マレイン酸45.0g、ベンジルメタクリレート112.5gおよび α -エチルアクリル酸-6,7-エポキシヘブチル67.5gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。80℃で重合を開始し、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱させて重合を終結させた。その後、合成例1と同様にして共重合体溶液を得た。

【0057】実施例1

(1) 組成物の調製

合成例1で得られた共重合体溶液100g(共重合体25g)をジエチレングリコールジメチルエーテル13.64gで希釈した後、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン(IRGACURE 369(CIBA-GEIGY社製))7.5g、アロニックスM-400(東亜合成化学工業(株)製)25.0g、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン2.5gを溶解し、孔径0.22 μ mのミリポアフィルターで濾過して組成物溶液(1)を調製した。

【0058】(2) 塗膜の形成

シリコン酸化膜を有するウェハー上にスピナーで上記組成物溶液(1)を塗布したのち、80℃で5分間ホットプレート上でプレバークして膜厚2.0 μ mの塗膜を形成した。

【0059】(3) 露光・現像による不要な部分の除去
上記(2)で得られたレジスト膜に所定のパターンマスクを用いて、365nmでの光強度が10mJ/cm²である紫外線を30秒間照射した。この際の露光は酸素雰囲気下(空气中)で行った。次いでテトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.14重量%水溶液で25℃で

14

2分間現像した後、超純水で1分間リンスした。これらの操作により、不要な部分が除去できると共に、20 μ m×20 μ mのパターン(残し)を解像することができた。

【0060】(4) 塗膜の硬化

上記(3)で得られた塗膜を、ホットプレート上で200℃で20分間加熱することによって、塗膜を硬化させ、保護膜に必要な諸特性を持たせた。

【0061】(5) 透明性の評価

上記(2)において、シリコン酸化膜を有するウェハーの代わりに、透明基板(コーニング7059:コーニング社製)を用いた以外は上記(2)と同様に塗膜を形成した。次いで30秒間全面露光し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像処理した後、超純水で1分間リンスした。次いでホットプレート上で200℃で20分間加熱した。得られた基板を分光光度計(150-20型ダブルビーム:日立製作所製)を用いて400~800nmの透過率を測定した。このとき最低透過率が95%を超えた場合を○、90~95%の場合を△、90%未満の場合を×とした。結果を表1に示した。

【0062】(6) 耐熱性の評価

上記(3)においてパターンを形成した基板を250℃のホットプレートを用いて1時間加熱した後、膜厚を測定した。そして上記(3)で作製したパターンを形成した基板の膜厚に対する残膜率を用いて、その残膜率が95%を超えた場合を○、90~95%の場合を△、90%未満の場合を×とした。結果を表1に示した。

【0063】(7) 耐熱変色性の評価

上記(4)においてパターンを形成した基板を250℃のホットプレートで1時間加熱した後、(4)透明性の評価と同様に分光光度計を用いて透過率の変化率を求めた。このときの変化率が5%未満である場合を○、5~10%の場合を△、10%を超えた場合を×とした。結果を表1に示した。

【0064】(8) 硬度の測定

上記(4)で作製した基板を用いて、JIS K-5400-1990の8.4.1鉛筆引っかかり試験に準拠し、評価は、塗膜のすり傷により鉛筆硬度を測定し、表面硬度の測定を行った。結果を表1に示した。

【0065】実施例2

合成例1で得られた共重合体溶液の代わりに合成例2で得られた共重合体溶液を使用して、実施例1に準じて組成物溶液を調製、評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.20%水溶液で20 μ m×20 μ mのパターンを解像することができた。その他の評価結果は表1に示した。

【0066】実施例3

合成例1で得られた共重合体溶液の代わりに合成例3で得られた共重合体溶液を使用して、実施例1に準じて組

特開平6-43643

(9)

15

成物溶液を調製・評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.16%水溶液で20 μ m×20 μ mのパターンを解像することができた。その他の評価結果は表1に示した。

【0067】実施例4

合成例1で得られた共重合体溶液の代わりに合成例4で得られた共重合体溶液を使用して、実施例1に準じて組成物溶液を調製・評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.14%水溶液で20 μ m×20 μ mのパターンを解像することができた。その他の評価結果は表1に示した。

【0068】実施例5

合成例1で得られた共重合体溶液の代わりに合成例5で得られた共重合体溶液を使用して、実施例1に準じて組

16

*成物溶液を調製・評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド1.0%水溶液で20 μ m×20 μ mのパターンを解像することができた。その他の評価結果は表1に示した。

【0069】実施例6

実施例1で使用したIRGACURER369の代わりに、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン(IRGACURER907)7.5gを用いて実施例1に準じて調製・評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.14%水溶液で20 μ m×20 μ mのパターンを解像することができた。その他の評価結果は表1に示した。

【0070】

[表1]

表1

実施例	現像液濃度 (%)	硬度 ¹⁾ (-)	透明性 ²⁾ (-)	耐熱性 ²⁾ (-)	耐熱変色性 ²⁾ (-)
1	0.14	3H	○	○	△
2	0.20	2H	○	△	○
3	0.16	3H	○	○	○
4	0.14	4H	○	○	○
5	1.0	3H	○	○	○
6	0.14	3H	○	○	○

1) 200℃/1hr. 加熱後の測定による。

2) 250℃/1hr. 追加加熱後の測定による。

【0071】実施例7

実施例1で使用したIRGACURE 369 7.5gの代わりに、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン(IRGACURE 907)3.75gとIRGACURE 369 3.75gを混合して、実施例1に準じて調製・評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.14%水溶液で20 μ m×20 μ mのパターンを解像することができた。その他の評価結果は表2に示した。

【0072】実施例8

実施例1で使用したIRGACURE 369の代わりに(1-6- η -クメン)(η -シクロペンタジエニル)鉄(1+)六フッ化リン酸(1-) (IRGACU

RE 261 (CIBA GEIGY社製) 7.5gを用いて実施例1に準じて調製・評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.18%水溶液で20 μ m×20 μ mのパターンを解像することができた。その他の評価結果は表2に示した。

【0073】実施例9

合成例1で得られた共重合体溶液100g(共重合体25g)をジエチレングリコールジメチルエーテル13.64gで希釈した後、IRGACURE 2615.0g、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン2.5gを溶解し、孔径0.22 μ mのミリポアフィルターを用いて濾過し、組成物を調製した後実施例1に準じて評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.

特開平6-43643

(10)

17

30%水溶液で20 μ m×20 μ mのパターンを解像することができた。その他の評価結果は表2に示した。

【0074】実施例10

実施例1で使用したIRGACURE 369の代わりにIRGACURE 261 3.75gとIRGACURE 369 3.75gを混合して、実施例1に準じて調製・評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.14%水溶液で20 μ m×20 μ mのパターンを解像することができた。その他の評価結果は表2に示した。

【0075】実施例11

実施例1で使用したIRGACURE 369 7.5gの代わりにトリス（トリクロメチル）-s-トリアジン5.0gを用いて、実施例1に準じて調製・評価。テ *

18

* トラメチルアンモニウムヒドロキシド0.16%水溶液で20 μ m×20 μ mのパターンを解像することができた。その他の評価結果は表2に示した。

【0076】実施例12

実施例1で使用したアロニックスM-400 25.0gの代わりにKAYARAD DPCA-60（日本化薬（株）製）25.0gを用いて、実施例1に準じて調製・評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.14%水溶液で20 μ m×20 μ mのパターンを解像することができた。その他の評価結果は表2に示した。

【0077】

【表2】

表2

実施例	現像液濃度 (%)	硬度 ¹⁾ (-)	透明性 ²⁾ (-)	耐熱性 ²⁾ (-)	耐熱変色性 ²⁾ (-)
7	0.14	4H	○	○	○
8	0.18	3H	○	○	○
9	0.30	4H	○	○	○
10	0.14	4H	○	○	○
11	0.16	4H	○	○	○
12	0.14	4H	○	○	○

1)、2)の意味は表1に同じである。

【0078】実施例13～18

実施例1～6に示した組成物溶液に、その他の配合剤として、エポキシ化合物の硬化触媒であるイミダゾール2E4MZ-CN（四国化成工業（株）製）0.25gを

添加して、実施例1に準じて調製・評価した。その結果を表3に示した。

【0079】

【表3】

特開平6-43643

19

(11)

20

表 3

実施例	現像液濃度 (%)	硬度 ¹⁾ (-)	透明性 ²⁾ (-)	耐熱性 ²⁾ (-)	耐熱変色性 ²⁾ (-)
13	0.14	3H	○	○	○
14	0.22	3H	○	○	○
15	0.18	3H	○	○	○
16	0.16	2H	○	○	○
17	1.0	4H	○	○	○
18	0.16	4H	○	○	○

1)、2)の意味は表1に同じである。

【0080】

【発明の効果】従来、不要な部分の保護膜を除去するためにはドライ・エッチさせなければならず、パネルの作製工程が煩雑化およびドライ・エッチによる表示素子上の欠陥といった問題点があった。しかしながら、本発明

の感放射線性樹脂組成物を用いることによって、保護膜に要求されている諸特性を満足させつつ、不要な部分を露光・現像によって容易に除去させることが可能となり、上記の問題点を解決することができるようになった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵G 0 3 F 7/032
7/40

識別記号

5 0 1
5 0 1

庁内整理番号

7124-2H

F I

技術表示箇所

(72)発明者 別所 信夫

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

THIS PAGE BLANK (USPTO)